

1

## ⑤酸化触媒の製造法

②特 願 昭45-119638  
 ②出 願 昭45(1970)12月28日  
 ⑦発明者 門脇幸重  
 茨城県稲敷郡阿見町大字若栗  
 1315三菱油化株式会社中央研究所内  
 ⑦出願人 三菱油化株式会社  
 東京都千代田区丸の内2の5の2 10  
 ⑧代理人 弁理士 猪股清 外2名

## 発明の詳細な説明

本発明は、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和アルデヒドたとえばアクリロレンを気相接触酸化して、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸たとえばアクリル酸を製造する場合に使用する触媒の製造法に関する。更に具体的には、モリブデン、バナジウムおよび酸素より成る高性能触媒を製造する方法に関する。

従来、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和アルデヒドの気相接触酸化により $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸を製造する場合に使用する触媒として、酸化モリブデンと酸化バナジウムとよりなる触媒が有効とされ、例えば特公昭44-12886号、同41-1775号、同38-17007号公報等にその例をみるとが可能である。しかし、これらの触媒は、それなりの解決を与えるといふ点で有意義なものであるが、本発明者の知るところによれば、必ずしも工業的に充分な性能とは云えない。例えば、特公昭41-1775号公報の場合は、アクリロレンを酸化して得られるアクリル酸の収率は76モル%である。

この点から、酸化収率を高める為の研究は数多くなされ、例えば触媒構成元素としてモリブデン、バナジウムおよび酸素の外に、助触媒としてタンゲステンを加えた特公昭44-12129号公報、あるいはアルミニウムを加えて特殊な前処理を行なつて触媒の賦活を行なう特公昭43-9045

号公報等の発明がなされている。しかし、特別な金属成分を使用しなければならないことあるいは特別な処理を行なわなければならないこと、はいざれも工業的な実施の観点からは必ずしも歓迎すべきことではないといえよう。

この発明はこの点に解決を与えてモリブデン、バナジウムおよび酸素から構成される単純な系で高性能触媒を得ようとするものであり、触媒調製時にシユウ酸バナジルを存在させることによつてこの目的を達成しようとするものである。

従つて、この発明による $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和アルデヒドを酸化して $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸を製造するための触媒の製造法は、モリブデン源化合物を原料としてモリブデン、バナジウムおよび酸素から構成される触媒を製造するに当り、モリブデンとバナジウムの原子比が100:5~70であり、バナジウム源化合物の少なく共一部をシユウ酸バナジルとして水性媒体中でモリブデン源化合物と混合することを経て、得られたモリブデンおよびバナジウム含有化合物を酸素ガスの共存下、270°C~450°Cで焼成すること、を特徴とするものである。

このように、この発明は触媒調製過程にシユウ酸バナジルを存在させることを一つの特色とするものであるが、その為にはバナジウム源化合物としてシユウ酸バナジルそのものを使用するか、あるいは五酸化バナジウムを使用しこれにシユウ酸を混合すればよいから、触媒調製作業は従来のMo-V-O系触媒でのそれと本質的に変りないにもかゝわらずアクリロレンからのアクリル酸の酸化収率は92モル%にも達する。

この際のシユウ酸の作用機構については必ずしも明らかではなく、またこれによつて限定されるものでもないが、シユウ酸の還元作用による触媒の酸化状態の制御、あるいはモリブデンとバナジウムとの活性化合物が形成され易い化合物をとる等の操作が考え得る。

FIRST AVAILABLE

C

さて、このような効果を期待するこの発明の触媒製造法は、モリブデン源化合物とバナジウム源化合物とからMo-V-O系触媒の製造に採用される方法と基本的には同じであり、この点については前記公知方法と本質的には変わらない。この基本方法では、モリブデン源化合物およびバナジウム源化合物の少なくとも一方を溶解しない分散させるため、あるいは触媒を賦形するため等の点から水性媒体を使用することがふつうである。たとえば、モリブデン酸アンモニウムとメタバナジン酸アンモニウムとを水溶液状態で混合する。

この発明は、このような水性媒体が存在する状態を経る基本的なMo-V-O系触媒製造法において、この水性媒体中にバナジウム源化合物をシユウ酸バナジルとして存在させる。この場合バナジウム源化合物は全てシユウ酸バナジルである必要はなく、15モル%以上、好ましくは25モル%以上あればよい。

このようにバナジウム源化合物の少なくとも一部をシユウ酸バナジルとして存在させるには任意の手段が可能であるが、その一つの手段としてはバナジウム源化合物としてシユウ酸バナジルそのもの、もしくはシユウ酸バナジルとそれ以外のバナジウム化合物、たとえば五酸化バナジウム、メタバナジン酸アンモン等との混合物を使用することであり、他の一つは五酸化バナジウム、メタバナジン酸アンモン等のバナジウム源化合物とシユウ酸またはシユウ酸塩とを水性媒体中で混合し、必要ならば加熱を行なつてシユウ酸バナジルを形成させることである。後者の場合シユウ酸の量は、バナジウム源化合物をV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に換算したものに対して0.5~10倍モル、特に1~6倍モル、使用することが好ましい。

このように、シユウ酸バナジルを存在させる手段としてシユウ酸を添加する場合は、前記のような公知Mo-V-O系触媒製造法においてモリブデン源化合物およびバナジウム源化合物の水性溶液にシユウ酸を添加すればよい。なお、シユウ酸を塩の形で使用する場合には他の成分(特に陽イオン成分)が含まれる場合があるが、このような場合にはアンモニウム塩、アミン塩のような揮発性の陽イオンが望ましい。なお希望するならば、非揮発性の陽イオンを含むものを使用してその残留効果を享受することもできる。

前記のように、バナジウム源化合物として、シユウ酸バナジルを使用しない場合にシユウ酸(またはシユウ酸塩)を使用するという点を除けば、この発明の触媒の製造法は、前記公知例、その他の方法と本質的には変わらない。従つて、先ず、上記のシユウ酸バナジルの形成についての配慮をした上で、モリブデン源化合物およびバナジウム源化合物を前記公知例その他に開示されている化合物群から選べばよい。特に両化合物の少なくとも一方(好ましくは両方)が水性媒体に溶解するものであることが好ましい。簡単には、モリブデン酸アンモニウムの水溶液と五酸化バナジウムのシユウ酸溶液とを混合する。

このようにして得たモリブデン源とバナジウム源とシユウ酸イオンとを含む水性溶液に、必要に応じて適当な担体を加え、蒸発乾固、乾燥し、次いで焼成する。

触媒の焼成は、酸素ガスの存在下で行ない、温度は270~450℃の範囲、時間は1~40時間が適当である。使用原料、組成等によつて最適温度は若干異なるが、上記範囲より温度が低い場合は、原料塩の酸化物への転換が不充分となり、また高温に過ぎると、触媒として不適当な化合物および内部構造へ移行する為に触媒性能が低下する。この際の焼成ふん囲気は空気中が好ましいが、必ずしも空気である必要はなくて、分子状酸素が存在すればよく、炭酸ガス、窒素、スチーム等で稀釈した酸素混合ガスまたは、メタン、都市ガス等の燃焼ガスを用いることも可能である。

この発明による触媒の形状は、特に限定するものではないが、高活性である特徴を利用して、担体の使用が経済的である。たとえば、アルミナ、シリカアルミナ、カーボランダム等の成型担体に液状の触媒成分を含浸担持させるかあるいはアルミナ、シリカ、ケイソウ土等の粉末状またはコロイド状のものと混合して、使用目的に応じて成型することができる。

α, β-不飽和アルデヒドの酸化反応において高性能をうるためには、その原子比M<sup>6</sup>:Vは40 100:5~70、特に100:10~40の範囲が好ましい。

この発明による触媒はモリブデン、バナジウムおよび酸素から構成される単純な系で従来にない高性能を発揮しうるという点に特色がある。

BEST AVAILABLE COPY

希望するならば適当な助触媒を併用することも可能である。

触媒の使用は本目的の通常の方法と基本的に変わることではなく、原料の $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和アルデヒドたとえばアクロレン、メタクロレン等と分子状酸素を含むガスを200~350°Cの反応温度範囲、0.5~10気圧の圧力下、0.5~20秒の接触時間で触媒と接触させればよい。

反応ガスの組成は、原料アルデヒドに対して酸素を1~5倍モル使用するのが好ましく、また稀釀ガスとしてスチームを1~10倍モル共存させることが好ましい。この外、稀釀ガスとして窒素、炭酸ガス、メタンプロパン等の使用も差支えない。

次に本発明を具体例を以て説明する。なお、反応率、収率、選択率等は全てモル基準の百分率に表す。

#### 実施例 1~3

20.8gの五酸化バナジウムを1200mℓの蒸留水に懸濁させ、加熱しながらシユウ酸40gを加えて溶解する。この際、溶液はシユウ酸バナ\*20

\*シルの濃青色を呈する。この溶液に、モリブデン酸アンモニウム20.2gを蒸留水1000mℓに加熱溶解した液を加える。次いで、担体としての3φ%球状の多孔性カーボンダム600mℓをこの混合液に加え、湯浴上でかくはんしながら、蒸発乾固して、触媒成分を担体に付着させる。120°Cで2時間乾燥した後、得られた集団を3等分し、それぞれ300°C, 340°C, 380°Cの温度マツフル炉中で焼成した。この触媒の仕込量より計算される組成は原子比でMo:V=5:1であり、得られた触媒の重量増より計算される担持率(触媒成分酸化物の含有率)は25.7%であつた。

かくして得られた触媒50mℓを、内径20%のSUS-27ステンレス鋼製反応管に充てんし、ナイター浴を介して加熱して、アクロレンの接触酸化を行なわせた。原料ガスは、アクロレン4%、スチーム46%、空気50%とし、0°C基準の空間速度850(時間)<sup>-1</sup>で流通したとき、各触媒の反応成績は第1表の如くであつた。

第1表

実施例	触媒焼成温度(°C)	反応温度(°C)	アクロレン反応率(%)	アクリル酸収率(%)	アクリル酸選択率(%)
1	300	250	95.2	88.2	92.7
2	340	240	98.3	90.8	92.4
3	380	240	94.0	77.2	82.1

#### 実施例 4~7

モリブデン、バナジウム組成の異なる触媒を、実施例2と同様にして調製した。触媒組成および米

30反応結果を第2表に示す。なお、反応温度以外は前記例と同一の反応条件で行なつた。

第2表

実施例	Mo/V 原子比	担持率 (%)	反応温度 (°C)	アクロレン 反応率(%)	アクリル 酸収率(%)	アクリル酸 選択率(%)
4	95/5	18.3	300	97.5	91.0	93.3
5	90/10	20.8	260	99.6	92.3	92.8
6	80/20	17.4	230	99.9	89.5	89.6
7	70/30	15.4	25	98.0	88.4	90.2

BEST AVAILABLE COPIE

## 実施例 8

メタバナシン酸アンモニウム 6.4 g を蒸留水 300 ml に加熱し、シユウ酸 20 g を加える。これにモリブデン酸アンモニウム 47.6 g を蒸留水 500 ml に加熱溶解した液を加え、更に  $\text{SiO}_2$  として 9.9 g を含有するシリカゾルを加えて、充分混合する。次いで、球状 4 φ% の多孔性カーボランダム担体 250 g を加え、かくはんしながら蒸発乾固し、更に 120 °C で 2 時間乾燥する。これを管状炉へ充てんし、空気を流しながら、360 °C で 5 時間焼成する。かくして、シリカを含有し、その組成が  $\text{Mo} : \text{V} : \text{Si} = 5 : 1 : 3$  (原子比)、担持率 20.5 % の触媒を調製した。

この触媒を使用して、反応温度 250 °C として実施例-1 と同一の条件で反応を行なつた。この時アクロレン反応率 99.5 %、アクリル酸收率 89.0 %、選択率 89.5 % であつた。

## 実施例 9

実施例-2 記載の触媒を用いて、メタクロレン\*

\* の酸化反応を行なつた。原料ガスの組成は、メタクロレン 3 %、ステーム 45 %、空気 52 %、空間速度 1050 (時間)<sup>-1</sup>、反応温度 260 °C で行なつた結果、メタクロレン反応率 90.5 %、メタクリル酸收率 68.5 %、選択率 75.7 % であつた。

## 参考例 1~3

実施例 1~3 と組成を同じくする ( $\text{Mo} : \text{V} = 5 : 1$ ) 触媒を、シユウ酸を用いないで調製した。

メタバナシン酸アンモニウム 6.4 g を蒸留水 300 ml に加熱溶解し、モリブデン酸アンモニウム 47.6 g を蒸留水 500 ml に加熱溶解した液を加える。次いで、実施例 1~3 と同じカーボランダム担体 200 g を加えて、かくはんしながら湯浴上で蒸発乾固し、120 °C で 2 時間乾燥する。これを 3 等分し、それぞれ 320 °C, 340 °C および 360 °C で 5 時間マツフル炉で焼成した。

各触媒を第 3 表記載の反応温度の外、実施例 1~3 と同一の条件下で反応を行なつて、第 3 表の結果を得た。

第 3 表

参考例	触媒焼成温度 (C)	担持率 (%)	反応温度 (C)	アクロレン反応率 (%)	アクリル酸收率 (%)	アクリル酸選択率 (%)
1	320	16.4	310	86.9	64.5	74.2
2	340	16.3	290	86.3	57.4	66.5
3	360	16.3	300	90.7	61.7	68.0

## ⑤特許請求の範囲

1 モリブデン源化合物およびバナジウム源化合物を原料としてモリブデン、バナジウムおよび酸素から構成される触媒を製造するに当り、モリブデンとバナジウムの原子比が 100 : 5 ~ 70 であり、バナジウム源化合物の少なく共一部をシユウ酸バナジルとして水性媒体中でモリブデン源化合物と混合することを経て、得られたモリブデンおよびバナジウム含有化合物を、酸素ガスの共存

下、270 ~ 450 °C で焼成することを特徴とする、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和アルデヒドを酸化して  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸を製造するための酸化触媒の製造法。

## ⑥引用文献

特公 昭28-6274  
米国特許 3306915